Über die

Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper.

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Müller

aus

Sablon bei Metz.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0175

Einleitung.

Veranlassung zu vorliegender Arbeit gab ein vor ca. 23 Jahren von A. de Aguiar durch Kondensation von 1—8 Naphtylendiamin mit Oxaläther dargestellter, rotgefärbter Körper, welchen sein Entdecker, gestützt auf die Analyse, als ein Äthylnaphtyloxamid[1] $C_{10}H_5(C_2H_5)<\begin{matrix}NH-CO\\|\\NH-CO\end{matrix}$ bezeichnete.

Da es jedoch unwahrscheinlich erschien, dass dieser Verbindung die Konstitutionsformel des Oxamides zukam, wurde derselbe rote Körper von A. Seeliger von neuem dargestellt und einige Reaktionen ausgeführt.[2] Eine nähere Untersuchung konnte wegen sich einstellender Schwierigkeiten nicht ausgeführt werden, sodass A. Seeliger den Körper überging und statt dessen auf die Kondensationsprodukte der Diamine der Benzolreihe mit Oxaläther näher einging[3]. Auf das Resultat der Seeliger'schen Arbeit komme ich später zurück.

[1]) B. B. 7. 314.

[2]) A . eeliger, Inaug.-Diss. Rostock 1897.

[3]) B. B. 29. 2640.

In vorliegender Arbeit, die ich auf Veranlassung des Herrn Professor Rich. Meyer ausgeführt habe, sind die Untersuchungen über den Aguiar'schen Körper wieder aufgenommen worden und der Konstitutionsbeweis erbracht, der die Verbindung von folgender Struktur erscheinen lässt:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N.H - CO \\ N = \quad C.OC_2H_5 \end{cases} \text{ oder}$$

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = C - OH \\ N = C - OC_2H_5. \end{cases}$$

Als Vorstudium und als Anschluss an die Seeliger'sche Arbeit sind in vorliegender Schrift die Kondensatiousprodukte der Mono- und einiger Diamine der Naphtalinreihe mit Oxaläther behandelt. Sie zerfällt daher in drei Teile:

I. Einwirkung von Oxaläther auf die Monamine,

II. Einwirkung von Oxaläther auf 1.2, 1.4 und 1.5-Naphtylendiamin,

III. Der rote Aguiar'sche Körper.

Als Anhang ist kurz eine Frage behandelt, die von Dr. Hinsberg durch Privatmitteilung an Prof. Rich. Meyer angeregt wurde:

Sind die Dioxychinoxaline, entstanden durch Kondensation von Orthodiamin mit Oxalsäure, identisch mit den Oxamiden, entstanden durch Kondensation der Orthodiamine mit Oxaläther, und welche Strukturformel kommt beiden zu?

Auf Wunsch des Herrn Prof. Richard Meyer habe ich die in diesem Abschnitt beschriebenen Operationen ausgeführt.

I. Einwirkung von Oxaläther auf α- und β- Naphtylamin.

M. Ballo[1] stellte durch Kondensation von Oxaläther mit α-Naphtylamin den α-Naphtyloxaminsäureäthylester dar[1]. Daneben fand er einen in Alkohol unlöslichen Körper, der bei 231° C. schmolz, den er aber nicht näher untersucht hat. Dieselben Körper wurden auf gleiche Weise von mir dargestellt. Die Angaben Ballo's fand ich mit meinen Beobachtungen in Übereinstimmung. Es gelang mir das von Ballo angedeutete in Alkohol unlösliche Produkt in grösserer Menge darzustellen und zu analysieren. Es erwies sich als α-Dinaphtyloxamid, dessen Schmelzpunkt um 3° höher bestimmt wurde als Ballo angiebt. Auf gleiche Weise, wie das α-Naphtylamin wurde auch das β-Naphtylamin mit Oxaläther kondensiert. Auch in diesem Falle wurden die beiden den α-Verbindungen analogen Körper, β-Dinaphtyloxamid und β-Dinaphtyloxaminsäureäthylester erhalten. β-Dinaphtyloxamid war schon früher auf verschiedenerlei Weise dargestellt worden.

Bischoff und Hausdörfer[2] stellten das Dinaphtyloxamid dar, indem sie ein feingepulvertes Gemisch

---

[1]) B. B, 6. 248.

[2]) B. B. 25. 3267.

von 5 gr Oxalsäure und 8 gr β-Naphtylamin auf 265° C. erhitzten. Das resultierende Dinaphtyloxamid schmolz bei 276° C.

Nordenskjöld[1] erhielt beim Kochen von Cyan-β-Naphtylamin mit Eisessig Dinaphtyloxamid, welches aus Eisessig krystallisiert bei 276° C. schmolz.

Das von mir durch Kondensation von Oxaläther mit β-Naphtylamin dargestellte Produkt hatte aus Eisessig umkrystallisiert ebenfalls einen Schmelzpunkt von 276° C., sodass ohne Zweifel die drei Produkte identisch sind.

Man hat also bei der Einwirkung von Oxaläther auf die Naphtylamine eine zweifache Umsetzung zu unterscheiden, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_{10}H_7.NHH \\ C_{10}H_7.NHH \end{matrix} + \begin{matrix} OC_2H_5.CO \\ | \\ OC_2H_5.CO \end{matrix} = \begin{matrix} C_{10}H_7NH.CO \\ | \\ C_{10}H_7NH.CO \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

$$\text{II.}\quad C_{10}H_7N.HH + \begin{matrix} OC_2H_5.CO \\ | \\ OC_2H_5CO \end{matrix} = \begin{matrix} C_{10}H_7NH-CO \\ | \\ CO\,OC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

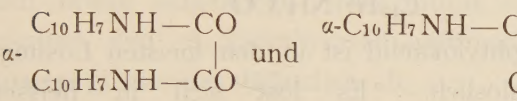
Beide Reaktionen finden gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen statt. Im ersten Falle bilden sich Oxamide, im zweiten Oxaminsäureester. Die Oxamide zeichnen sich durch einen hohen Schmelzpunkt und durch Unlöslichkeit in den gewöhnlichen

[1]) Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie. 3. Aufl. II, 620.

Lösungsmitteln aus, während die Oxaminsäureester einen verhältnismässig niederen Schmelzpunkt und grössere Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln zeigen.

Darstellung.

α-Dinaphtyloxamid und α-Naphtyloxaminsäureäthylester.



1 Teil α-Naphtylamin wurde mit der 10fachen Menge Oxaläther 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Naphtylamin löste sich zunächst mit dunkler Farbe auf; bald begannen sich an den Glaswänden farblose Krystalle abzuscheiden. Beim Erkalten erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einem farblosen Krystallbrei, welcher vom anhaftenden Oxaläther durch Absaugen möglichst vollständig befreit wurde. Alsdann wurde die Masse mit kochendem Alkohol extrahiert, um den neben dem Oxamid entstandenen Oxaminsäureester zu entfernen. Zur Reinigung wurde das Oxamid aus Eisessig umkrystallisiert.

Der trockene Körper der Analyse unterworfen, ergab folgende Zahlen:

0,1113 gr Substanz gaben 0,317 gr CO_2 und 0,0451 gr H_2O.

0,184 gr Substanz gaben 13,8 ccm N bei 19° C. und 748 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{22}H_{16}N_2O_2$	I.	II.
C 77,65 %	77,68 %	— —
H 4,71 „	4,50 „	— —
N 8,24 „	— —	8,48 %

Es kommt demnach dem Körper folgende Strukturformel zu:

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7.NH.CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_{10}H_7.NH.CO \end{array}$$

α-Dinaphtyloxamid ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Es löst sich in heissem Eisessig, aus welcher Lösung es in glänzenden, farblosen Krystallnadeln beim Erkalten sich abscheidet, welche bei 234° C. schmelzen. In Natronlauge ist es löslich, fällt jedoch auf Zusatz von verdünnten Säuren unverändert wieder aus.

Auf den aus dem alkoholischen Auszug des Oxamides sich abscheidenden α-Naphtyloxaminsäureester wurde nicht näher eingegangen, da derselbe von Ballo[1] bereits eingehend beschrieben worden ist. Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit den Angaben Ballos zu 106° C. gefunden.

β-Dinaphtyloxamid und β-Naphtyloxaminsäureäthylester.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7.NH.CO \\ \beta\text{-} \quad\quad\quad | \quad \text{und} \\ \quad C_{10}H_7NH.CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} \beta\text{-}C_{10}H_7.NHCO \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad COOC_2H_5. \end{array}$$

Auf gleiche Weise wie das α-Naphtylamin wurde

[1]) B. B. 6. 247 und 248.

auch β-Naphtylamin 4—5 Stunden mit Oxaläther zum Sieden erhitzt. Es wurde auch hierbei ein farbloses Produkt erhalten, welches aus β-Dinaphtyloxamid und β-Naphtyloxaminsäureäthylester bestand. Die Trennung geschah ebenfalls durch Extrahieren mit kochendem Alkohol. Das Dinaphtyloxamid wurde aus Eisessig umkrystallisiert.

Der alkoholische Auszug wurde mit Tierkohle noch etwas aufgekocht. Das Filtrat schied beim Erkalten den β-Naphthyloxaminsäureäthylester in grossen glänzenden Blättchen ab.

Die Analyse des β-Dinaphtyloxamids ergab folgendes Resultat:

0,181 gr Substanz gaben 0,5164 gr CO_2 und 0,0759 gr H_2O.

0,2124 gr Substanz gaben 15,9 ccm N bei 20° C. und 756 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{22}H_{10}N_2O_2$	I.	II.
C 77,65 %	77,81 %	— —
H 4,71 „	4, 66 „	— —
N 8,24 „	— —	8,58 %.

Es ist demnach diese Verbindung isomer dem α-Dinaphtyloxamid.

β-Dinaphtyloxamid zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die α-Verbindung. Aus Eisessig scheidet es sich beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in glänzenden farblosen Nadeln ab. Gegen Natronlauge und Säuren zeigt es ein ähnliches Verhalten wie die α-Verbindung. Es schmilzt bei 276° C.

Die Analyse des β-Naphtyloxaminsäureäthylesters ergab folgendes Resultat:

0,18 gr Substanz gaben 0,4575 gr CO_2 und 0,085 gr H_2O.

0,1804 gr Substanz gaben 9,5 ccm N bei 23° C. und 758 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{14}H_{13}O_3N$	I.	II.
C 69,13 %	69,31 %.	— —
H 5,35 „	5,24 „	— —
N 5,76 „	— —	5,97 %.

β-Naphtyloxaminsäureäthylester ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich. Derselbe schmilzt bei 119,5° C. Zur weiteren Charakterisierung wurden noch folgende Reaktioncn ausgeführt:

1. Mononaphtyloxamid $C_{10}H_7 . NHCO$
NH_2CO

wurde aus dem oben beschriebenen Ester auf folgende Weise erhalten. Der mit wässerigem Ammoniak übergossene Oxaminsäureester wurde über Nacht stehen gelassen. Der umgewandelte Körper wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Mononaphtyloxamid ist löslich in Alkohol und krystallisierte daraus in farblosen, glänzenden Blättchen. Es schmilzt bei 248° C.

Analyse:

0,1114 gr Substanz gaben 13 ccm N bei 19° C. und 752 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{10}N_2O_2$	
N 13,10 %.	13,36 %.

2. Vermittelst wässeriger Natronlauge wurde aus dem β-Naphtyloxaminsäureäthylester das Natronsalz der Naphtyloxaminsäure erhalten.

$$\beta\text{-}C_{10}H_7NHCO$$
$$|$$
$$COONa$$

Ein Teil des Naphtyloxaminsäureester wurde in Wasser suspendiert, erhitzt und dann tropfenweise Natronlauge hinzugefügt, bis alles in Lösung gegangen war. Aus der heiss filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten kleine farblose Nadeln ab, welche gut ausgewaschen und getrocknet, beim Glühen auf dem Platinblech einen Rückstand von Na_2CO_3 hinterliessen.

3. Die freie β-Naphtyloxaminsäure wurde aus ihrem Natriumsalz durch Zersetzen mit Salzsäure erhalten. Das Salz wurde in heissem Wasser suspendiert und solange Salzsäure in kleinen Portionen hinzugefügt, bis alles Salz in Lösung gegangen war. Aus der heiss filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten Krystalle der freien Säure in kleinen glänzenden, farblosen Nadeln ab. Die Säuse ist löslich in Wasser, Alkohol und Benzol und schmilzt bei 163—164° C.

Analyse:

0,1656 gr Substanz gaben 9,6 ccm N bei 19° C. und 753 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_7NH.CO.COOH$.	
N 6,51 %.	6,66 %.

II. Einwirkung des Oxaläthers auf 1,2-; 1,4- und 1,5-Naphtylendiamin.

Schon in der Einleitung wurde auf die Arbeit von Rich. Meyer und A. Seeliger[1]) hingewiesen. Von diesen wurden die Kondensationsprodukte der Diamine der Benzolreihe mit Oxaläther untersucht. Es zeigten die Orthodiamine ein ganz anderes Verhalten als die Meta- und Paradiamine. So reagierten die Orthodiamine mit Oxaläther unter Bildung von Oxamiden.

$$o\text{-}R\langle^{NHH}_{NHH} + \begin{matrix} OC_2H_5CO \\ | \\ OC_2H_5CO \end{matrix} =$$

$$o\text{-}R\langle^{NH.CO}_{NH.CO} + 2\,C_2H_5OH.$$

Die Meta- und Paraverbindungen lieferten mit Oxaläther kondensirt Dioxaminsäureester:

$$m\text{-}p\text{-}R\langle^{NHH}_{NHH} + \begin{matrix} OC_2H_5.CO \\ OC_2H_5.CO \\ OC_2H_5.CO \\ OO_2H_5.CO \end{matrix}$$

$$m\text{-}p\text{-}R\langle^{NH.CO}_{NH.CO} + 2\,C_2H_5OH$$

Dasselbe Verhalten zeigten die Diamine der Naphtalinreihe; so ergab das 1.2-Naphtylendiamin ein Oxamid, das 1.4-Naphtylendiamin einen Dioxaminsäureester.

[1]) B. B. 29. 2641.

Das Verhalten einer Metaverbindung wurde wegen ihrer schweren Zugänglichkeit nicht untersucht. Stattdessen wurde das Verhalten der 1.5-Verbindung studiert. Dieselbe ergab mit Oxaläther kondensiert, wie die 1.4-Verbindung, einen Dioxaminsäureester. A. de Aguiar[1] berichtet, dass Oxaläther in geschlossenen Röhren auf 100° C. erhitzt fast gar keine Einwirkung zeigt. Dieselben Verbindungen erhitzte ich zum Sieden einige Stunden lang und erhielt den 1.5-Naphtylendioxaminsäureäthylester.

Das 1.2-Naphtylenoxamid zeichnete sich wie die früher beschriebenen Dinaphtyloxamide durch Schwerlöslichkeit, grosse Beständigkeit und hohen Schmelzpunkt aus. Mit den Dioxaminsäureestern wurden ähnliche Reaktionen ausgeführt wie mit dem Naphtyloxaminsäureester. Auch sind die Löslichkeitsverhältnisse ähnlich. Die Orthoverbindung hat eine schwach gelbliche Färbung. Die Ester sind farblos.

Darstellung.

1.2-Naphtylenoxamid $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix}$

Durch 3—4stündiges Kochen des Oxaläthers mit 1.2-Naphtylendiamin wurde das 1.2-Naphtylenoxamid erhalten.

Die Darstellung der Base geschah nach der Vorschrift von E. Bamberger und W. J. Schieffelin[2] indem aus Diazobenzolchlorid und β-Naphtylamin das

---

[1]) B. B. 7. 314.
[2] B. B. 22. 1376.

Phenyl-azo-β-naphtylamin dargestellt, und dieser Farbstoff mit Zinkstaub und Essigsäure gespalten wurde. Das durch Filtrieren des Reaktionsgemisches in verdünnter Schwefelsäure erhaltene schwefelsaure Salz wurde durch Sodalösung gespalten und die Base aus Wasser umkrystallisiert. Da bei wiederholten Versuchen die Base durch blosses Stehenlassen des heissen Filtrates nicht genügend rein erhalten werden konnte, insofern bei der langsamen Abscheidung auch schon Zersetzung eintrat, so filtrierte ich die Lösung des Diamins in einen mit Eis gekühlten Kolben, in welchem sich die Krystalle sofort farblos abschieden.

Die frisch bereitete Base wurde im Verhältnis 1:10 mit Oxaläther 3—4 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich in der Hitze Krystalle des 1.2-Naphtylenoxamids ab. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurden die Krystalle abgesaugt und mit Alkohol extrahiert. (Das Extrahieren mit Alkohol ist nötig, da neben dem Oxamid noch ein Körper entsteht, der auf diese Weise entfernt wird.) Das 1.2-Naphtylenoxamid wurde unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig umkrystallisiert.

Die trockene Substanz analysiert ergab folgende Zahlen:

0,1544 gr Substanz ergaben 0,3846 gr CO_2 und 0,0522 gr H_2O.

0,2475 gr Substanz gaben 28,8 ccm N bei 19° C. und 754,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{12}H_8N_2O_2$	I.	II.
C 67,92 %	67,93 %	— —
H 3,77 „	3,76 „	— —
N 13,21 „	— —	13,36 %.

Die Bildungsgleichung des Oxamides aus Oxaläther und 1.2-Diamin ist folgende:

$$1.2\,C_{10}H_6\begin{matrix}NHH\\NHH\end{matrix} + \begin{matrix}OC_2H_5.CO\\OC_2H_5.CO\end{matrix} =$$

$$1.2\,C_{10}H_6\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

1.2-Naphtylenoxamid ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig. Es krystallisiert aus demselben in kleinen gelblichen Nadeln. Auch in Oxaläther ist es etwas löslich Es schmilzt nicht bei 300° C. Mit Ammoniak behandelt bleibt es unverändert. In verdünnter Natronlauge löst es sich, fällt jedoch auf Zusatz von schwachen Säuren unverändert wieder aus.

1.4-Naphtylendioxaminsäureäthylester.

$$1.4\,C_{10}H_6\begin{matrix}NH.CO.COOC_2H_5\\NH.CO.COOC_2H_5.\end{matrix}$$

Dieser Körper wurde erhalten durch Kondensation des Oxaläthers mit 1.4-Naphtylendiamin Letzteres wurde nach der Vorschrift von E. Bamberger und W. J. Schieffelin[1] analog der

[1]) B. B. 22. 1381.

1.2-Base aus Phenyl-azo-α-naphtylamin durch Reduktion erhalten. Da es, wie später ersichtlich ist, auf die Reinheit der Base wesentlich ankommt, so wurde deren Reindarstellung dadurch erreicht, dass nur geringe Mengen des schwefelsauren Salzes der Base mit Soda zersetzt, und die ausgefüllte Base, noch ehe Zersetzung eintreten konnte, abgesaugt und auf Thon getrocknet wurde.

War die Base nicht genügend rein, so nimmt bei der Kondensation mit Oxaläther der Kolbeninhalt eine blauschwarze Färbung an. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt zu einer zähen syrupartigen Masse, aus welcher gar kein Körper zu isolieren ist. Aus diesem Grunde gelang es mir erst, nachdem ich die Base genügend rein erhielt, den 1.4-Naphtylendioxaminsäureester zu erhalten. Er entstand nach mehrstündigem Kochen des Oxaläthers mit der Base. Beim Erkalten erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einem farblosen, glänzenden Krystallbrei. Von der oben angeführten blauschwarzen Färbung war in diesem Falle nichts zu bemerken. Der Ester wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1354 gr Substanz ergaben 0,30 gr CO_2 und 0,0626 gr H_2O.

0,164 gr Substanz gaben 11,8 ccm N bei 19° C. und 755 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{18}H_{18}N_2O_6$	I.	II.
C 60,34 %	60,43 %	— —
H 5,03 „	5,14 „	— —
N 7,82 „	— —	8,25 %.

Der Ester entsteht nach folgender Gleichung:

$$1.4\,C_{10}H_6 < \begin{matrix} N.HH \\ N.HH \end{matrix} + \begin{matrix} OC_2H_5CO \\ | \\ OC_2H_5CO \\ OC_2H_5CO \\ | \\ OC_2H_5CO \end{matrix} =$$

$$1.4\,C_{10}H_6 < \begin{matrix} & COOC_2H_5 \\ & | \\ NH-CO & \\ NH-CO & \\ & | \\ & COOC_2H_5. \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$$

1.4-Naphtylendioxaminsäureäthylester löst sich ziemlich leicht in Alkohol. Etwas ist er auch in Wasser löslich. Aus Alkohol krystallisiert er in farblosen, silberglänzenden Nadeln. Er schmilzt bei 203° C.

Zu seiner weiteren Charakterisierung wurden folgende Reaktionen ausgeführt.

1.4-Naphtylendioxamid.

$$1.4\text{-}C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH.CO.CONH_2 \\ NH.CO.CONH_2 \end{matrix}$$

wurde erhalten durch Uebergiessen des Esters mit Ammoniak und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Dasselbe schmilzt nicht bei 300° C. und ist in Alkohol sehr schwer löslich.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,115 gr Substanz gaben 18,6 ccm N bei 18° C und 765 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{12}N_4O_2$	
N 18,67 %.	18,92 %.

Auch das Natriumsalz der 1.4-Naphtylenoxaminsäure wurde darzustellen versucht. Es wurde der Ester in Wasser suspendiert und Natronlauge hinzugefügt bis alles in Lösung gegangen war. Ein Natriumsalz schied sich wegen seiner grossen Löslichkeit nicht ab. Erst nach 24stündigem Stehen entstand ein ganz geringer Niederschlag. Diesem Verhalten steht das im folgenden Abschnitt zu beschreibende Verhalten des 1.5-Esters gegenüber, welcher ein schwer lösliches Salz liefert.

1.5-Naphtylendioxaminsäureäthylester.

$$1.5\,C_{10}H_6\begin{cases}NH.CO\,CO\,OC_2H_5\\NH.CO\,CO\,OC_2H_5\end{cases}$$

wurde analog dem 1.4 Körper dargestellt.

Zunächst galt es, das 1.5-Naphtylendiamin darzustellen. A. de Aguiar stellte die Base dar, indem er Jodphosphor und Wasser auf 1,5-Dinitronaphtalin einwirken liess[1]. Das dadurch entstandene Jodhydrat behandelte er mit heissem Wasser und zersetzte die Lösung durch Natronlauge.

[1]) B. B. 7. 309.

Um den teueren Jodphosphor zu sparen, wurde die Base durch Einwirkung von Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure auf Dinitronaphtalin dargestellt.

4 gr Dinitronaphtalin vom Schmelzpunkt 214° C. wurden mit 32 gr Zinnchlorür und 40 ccm rauchender alkoholischer Salzsäure in einem Becherglase von mindestens 300 ccm Inhalt sehr vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt, bis schwache Reaktion eintrat. Darauf wurde das Gemisch vom Wasserbade genommen. Die Reaktion verlief sehr stürmisch von selbst unter starkem Aufschäumen. Nach dem Erkalten des Gemisches wurden die gelb gefärbten Krystalle des salzsauren Naphtylendiamins abgesaugt und mit rauchender Salzsäure ausgewaschen.

Zur Darstellung der freien Base wurde das Salz in warmem Wasser gelöst und die noch unverändert gebliebenen Krystalle des Dinitronaphtalins abfiltriert. Die noch warme Lösung wurde mit Natronlauge versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion. Die Base schied sich als farbloser flockiger Niederschlag ab. Zur Reinigung wurde die Base unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert.

Die Base mit Oxaläther 3—4 Stunden bis zum Sieden des Oxaläthers erhitzt, ergab den 1.5-Naphtylendioxaminsäureäthylester als farblosen Körper. Er krystallisierte aus Alkohol in glänzenden Nadeln. In Alkohol ist er schwerer löslich als der 1.4-Ester.

In geringen Mengen löst er sich in Wasser. Er schmilzt bei 206,5° C.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1276 gr Substanz gaben 0,2854 gr CO_2 und 0,058 gr H_2O.

0,1921 gr Substanz gaben 14 ccm N bei 17° C. und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_6$		Gefunden: I.	II.
C	60,34 %	60,57 %	—
H	5,08 „	5,05 „	—
N	7,82 „	—	8,30 %.

Der Ester hat ähnliche Konstitution und gleiche Bildungsweise wie die 1.4-Verbindung zu seiner näheren Charakterisierung wurden folgende Reaktionen ausgeführt:

1.5-Naphtylendioxamid.

$$1.5\ C_{10}H_6\begin{cases}NH.COCONH_2\\NH.COCONH_2\end{cases}$$

entstand auf dieselbe Weise wie die 1.4-Verbindung durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den 1.5-Ester. Es ist ein farbloser Körper, welcher in Alkohol und Benzol so gut wie garnicht löslich ist. In heissem Alkohol löst es sich sehr schwer und in sehr geringer Menge. Aus der alkoholischen Lösung schied es sich in haarfeinen farblosen Nadeln ab. Es schmilzt nicht bei 300° C.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,074 gr Substanz gaben 12 ccm N bei 17° C. und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_4$	Gefunden:
N	18,67 %	18,67 %

Das Natriumsalz der Naphtylendioxaminsäure und die freie Naphtylendioxaminsäure

$$1.5\ C_{10}H_6\begin{cases}N.H.CO.COONa\\N.H.CO.COONa\end{cases}$$

$$1.5\ C_{10}H_6\begin{cases}NH\,CO\,.\,COOH\\NH\,CO\,.\,COOH\end{cases}$$

wurden auf ähnliche Weise erhalten wie die β-Naphtyloxaminsäure und deren Natriumsalz, indem der in Wasser suspendierte Ester bis zu seiner Lösung mit Natronlauge versetzt wurde. Es zeigt sich hierbei eine von dem Verhalten des 1.4-Körpers wesentlich verschiedene Erscheinung. Wie wir gesehen haben, fiel das Natriumsalz der 1.4-Säure nicht aus. Beim Versetzen des 1.5-Esters mit Natronlauge war im ersten Augenblick alles gelöst; gleich darauf schied sich aber das Natronsalz in grosser Menge ab.

An dieser Stelle mag auf das Verhalten des m- und p-Phenylendioxaminsäureesters mit Natronlauge hingewiesen werden. Die Metaverbindung zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Paraverbindung in der Naphtalinreihe. Es bildet sich nämlich ein lösliches Natronsalz. Die Paraverbindung in der

Benzolreihe ergiebt ein schwerlösliches Salz, ebenso wie die 1.5-Verbindung der Naphtalinreihe.

Das Natronsalz der 1.5-Naphtylendioxaminsäure, welches kein Krystallwasser enthielt, mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, ergab folgendes Resultat:

0,157 gr Substanz ergab 0,063 gr Na_2SO, entsprechend 0,02041 gr Na.

	Berechnet	Gefunden:
für	$C_{14}H_8N_2O_6Na_2$.	
	Na 13,29 %.	13,00 %.

Aus dem Natronsalz wurde durch Zersetzen mit Salzsäure die freie 1.5-Naphtylendioxaminsäure erhalten. Dieselbe schmilzt bei 235° C. unter starkem Aufschäumen.

III. Der rothe Aguiarsche Körper.

Schon in der Einleitung wurde gesagt, dass A. de Aguiar zuerst Oxaläther auf 1.8-Naphtylendiamin einwirken liess. Er erwärmte 1 Teil der Base mit 10 Teilen Oxaläther in geschlossenen Röhren auf 100° C. einen Tag lang, wodurch er den roten Körper erhielt, dem er, gestützt auf die Analyse, die Formel eines Äthylnaphtylenoxamides

$$C_{10}H_5(C_2H_5)\begin{cases} NH.CO \\ NH.CO \end{cases}$$

zuschrieb.

Er nahm also an, dass eine Äthylgruppe aus dem Oxaläther in den Naphtalinring eintrat. Da

eine derartige Wanderung, besonders in Rücksicht auf die niedere Reaktionstemperatur unwahrscheinlich erschien, so war es von Interesse, die richtige Strukturformel für den Körper zu finden.

A. Seeliger[1] hatte denselben Körper dargestellt und analysiert. Seine Analyse stimmte mit denen Aguiars überein. Die von mir ausgeführten Analysen stimmten ebenfalls auf die Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2$. Einige Reaktionen der Verbindung waren schon von Seeliger ausgeführt. Es galt noch seine Konstitution, über welche die Analyse gar keinen Aufschluss geben konnte, auf andere Weise zu bestimmen. Dies gelang durch Reduktion des roten Produktes vermittelst Zinkstaub und Eisessig. Es wurde ein gelblich gefärbtes Reduktionsprodukt erhalten, dessen Analyse die Zusammensetzung eines Oxydihydronaphtochinoxalins ergab.

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH-CH_2\\ NH-CO\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6\begin{cases}NH-CH_2\\ N=C.OH\end{cases}$$

Hieraus lässt sich ein Schluss ziehen auf die Konstitution des Aguiarschen Körpers. Nimmt man an, dass bei der Reduktion Alkohol abgespalten und Wasserstoff angelagert wird, so gelangt man zu dem Reduktionsprodukt, wenn man von einem Körper ausgeht, dem folgende Struktur zukommt:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH-CO\\ N=C.OC_2H_5\end{cases}$$

[1]) Seeliger, Inaug.-Diss. Rostock 1897.

nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH-CO\\ N=C.OC_2H_5\end{cases} + HH_3 =$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH-CO\\ NH-CH_2\end{cases} + C_2H_5OH$$

Demnach muss der rote Aguiarsche Körper durch Einwirkung von Oxaläther auf 1.8-Naphtylendiamin nach folgender Gleichung entstanden sein:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NHH\\ NHH\end{cases} + \begin{matrix}OC_2H_5CO\\ OC_2H_5CO\end{matrix} =$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=C.OC_2H_5\\ NH-CO\end{cases} + C_2H_5OH + H_2O.$$

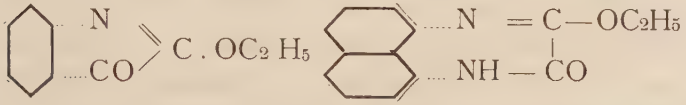
Es findet eine unsymmetrische Einwirkung statt, indem einmal Wasser und einmal Alkohol abgespalten wird.

Wenn obige Strukturformel dem Aguiarschen Körper zukommt, so galt es noch zu beweisen, dass er in seinem Moleküle Älhyl an Sauerstoff gebunden enthält. In der That konnte die Anwesenheit einer Äthoxylgruppe quantitativ nach der Zeiselschen Methode nachgewiesen werden, so dass wohl mit Sicherheit die oben angeführte Strukturformel anzunehmen ist.

Die Annahme eines siebengliederigen Ringes muss bei dieser Formulierung aufrecht erhalten bleiben.

Eine Erklärung für die rote Farbe des Körpers lässt sich nach der angeführten Formel finden, wenn man eine gewisse Ähnlichkeit in der Konstitution mit der des Isatins beachtet. Der Aguiarsche Körper

nach obiger Formulierung kann aufgefasst werden als ein Isatinäther, in welchem an Stelle des Benzolringes ein Naphtalinring eingetreten ist, und in dem sich daranschliessenden heterocyklischen Ring noch eine Imidgruppe eingeschoben ist, wodurch ein siebengliederiger Ring entsteht:



Isatinäther. Aguiarscher Körper.

Bedenkt man, dass das Isatin eine gelbrote, seine Äther eine rote Färbung besitzen, so erscheint es erklärlich, dass ein ähnlich konstituiertes Produkt, welches noch dazu einen Naphtalinring enthält, eine intensiv rote Farbe besitzt.

Bezüglich der Entstehung eines siebengliederigen Ringes sei folgendes erwähnt:

Hinsberg[1] hat versucht, Phenanthrenchinon mit 1.8-Naphtylendiamin zu kondensieren, ohne jedoch ein Chinoxalin zu erhalten. Er erklärte dies damit, dass sich ein Körper mit einem siebengliederigen Ring, der bei dieser Kondensation entstehen müsste, sehr schwer bildet. Die bis jetzt bekannten Verbindungen mit einem siebengliederigen Ring zeichnen sich durch Unbeständigkeit aus. Auch beim Aguiarschen Körper wurde eine gewisse Unbeständigkeit beobachtet, so wurde derselbe z. B. durch Kalilauge nicht verseift, sondern zerstört.

[1]) B. B. 22. 861.

Darstellung.

Zunächst galt es das 1.8-Naphtylendiamin darzustellen.

Es wurde versucht, die Base ähnlich wie das 1.5-Naphtylendiamin aus 1.8-Dinitronaphtalin durch Reduktion vermittelst alkoholischer Salzsäure und Zinnchlorür zu erhalten. Es gelang jedoch auf diese Weise nicht, eine genügende Ausbeute zu erzielen, da bei der Reduktion alles in Lösung ging und das salzsaure Salz sich unvollkommen beim Erkalten des Gemisches abschied, entgegengesetzt dem Verhalten bei der Reduktion des 1.5-Dinitronaphtalins. Auch bildete sich leicht ein Zinndoppelsalz, aus welchem nur schwer die 1.8-Base zu isolieren war.

Infolgedessen wurde die Base auf die von Aguiar angegebene Weise dargestellt. Eine genaue Beschreibung dieser Darstellungsweise hat A. Seeliger[1] gegeben.

Es wurden jedesmal 2 gr 1.8-Dinitronaphtalin mit 20 gr Jodphosphor und 40 ccm Wasser reduciert, und das resultierende Jodhydrat durch Natronlauge gespalten. Die Ausbeute an reinem 1.8-Naphtylendiamin betrug 65—70 % der theoretisch berechneten Menge.

Die freie Base wurde mit Oxaläther im Verhältnis 1:10 einige Stunden am Rückflusskühler bis zum Sieden des Oxaläthers erhitzt. Nach einiger Zeit schied sich schon in der Hitze der von Aguiar und später von Seeliger beobachtete rote Körper

[1]) Seeliger Inaug.-Diss. Rostock 1897.

ab. Bei dem Versuche, denselben aus Chloroform umzukrystallisieren machte ich die überraschende Beobachtung, dass sich zunächst aus dem Chloroform kleine gelbliche Blättchen abschieden; erst später schieden sich die rein roten Nadeln des Aguiar'schen Körpers ab. Daraus musste man schliessen, dass hier zwei verschiedene Produkte entstehen. Auch unter dem Mikroskop konnte man deutlich neben den in grösserer Menge vorhandenen Nadeln des Aguiar'schen Körpers kleine helle Krystalle erkennen. Ein Präparat des roten Körpers von A. Seeliger dargestellt, welches mir zur Verfügung stand, zeigte unter dem Mikroskop dieselbe Erscheinung.

Es galt nun zunächst beide Verbindungen von einander zu trennen. Die Trennung liess sich auf dreierlei Weise ausführen:

1. Das von Oxaläther möglichst befreite Kondensationsprodukt wurde mit kaltem Chloroform in ziemlich grosser Menge behandelt. Das rote Produkt löste sich in Chloroform auf, während das gelblich gefärbte Nebenprodukt ungelöst blieb. Letzteres wurde nach dem Filtrieren aus wenig Wasser umkrystallisiert. Aus der Chloroformlösung schied sich beim Abdunsten der rote Körper ab.

2. Besser wurde die Trennung ausgeführt, indem das rohe Kondensationsprodukt mit kochendem Wasser behandelt wurde. Es ging hierbei das Nebenprodukt in Lösung, während der rote Körper als vollkommen wasserunlöslich zurückblieb. Aus der

eingedampften wässerigen Lösung schied sich das Nebenprodukt in gelblichen Nadeln ab. Das unlösliche rote Produkt wurde getrocknet und aus Chloroform umkrystallisiert.

3. Das rohe Kondensationsprodukt wurde in heissem Alkohol gelöst und die Lösung filtriert. Zu der noch heissen Lösung wurde die dreifache Menge Wasser hinzugefügt. Dabei schied sich der rote Körper ab. In Lösung blieb das Nebenprodukt. Durch Eindampfen der Lösung wurden auch hier Krystalle des Nebenproduktes erhalten.

Letzterer Körper wurde als das von Aguiar[1] bereits aus 1.8-Naphtylendiamin mit Oxalsäure und Wasser dargestellte Oxalat des 1.8-Naphtylendiamins erkannt.

Zur Bestätigung der Identität beider Körper wurde das Oxalat auch auf die von Aguiar angegebene Weise dargestellt. Bei beiden Produkten fanden gleiche Reaktionen statt.

Das Nebenprodukt schmolz unter starker Gasentwickelung bei 271° C., während das Aguiarsche Oxalat nur um 2° niedriger schmolz. Mit Chlorcalciumlösung gaben die Lösungen beider einen Niederschlag von oxalsaurem Calcium. In verdünnter Salzsäure waren sie löslich. Durch Natronlauge trat Zersetzung ein unter Bildung eines schmutzig grauen Niederschlages. In Alkohol und Wasser waren beide leicht löslich. In Äther und Chloroform lösten sich nur geringe Mengen.

[1]) B. B. 7. 312.

Der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform rein dargestellte Aguiarsche Körper wurde nochmals der Analyse unterworfen. Es ergaben sich Zahlen, die sowohl mit den Seeligerschen, als auch Aguiarschen Zahlen übereinstimmen.

Analyse:

0,1295 gr Substanz gaben 0,3335 gr CO_2 und 0,0575 gr H_2O.

0,1192 gr Subtanz gaben 0,3048 gr CO_2 und 0,0532 gr H_2O.

0,1124 gr Substanz gaben 11,5 ccm N bei 18° C. und 753,5 mm Druck.

0,142 gr Subtanz gaben 14,2 ccm N bei 18° C. und 772,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:			
für $C_{14}H_{12}N_2O_2$	I.	II.	III.	IV.
C 70,00 %.	70,23 %	69,73	—	—
H 5,00 „	4,93 „	4,96	—	—
N 11,67 „	—	—	11,81	11,82

Aguiar und Seeliger fanden folgende Zahlen:

Aguiar I.	II.	Seeliger
C 70,06	70,27 %	70,48 %
H 5,26	5,24 „	4,77 „
N 11,87 %.		11,64 „

Zur Aufklärung der Konstitution wurden 14 gr des roten Körpers dargestellt und verschiedene Reduktionsversuche ausgeführt. Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig führte zu dem gewünschten Resultat.

Eine heisse konzentrierte Lösung des roten

Körpers in Eisessig wurde mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, bis die dunkelrote Farbe der Lösung in hellgelb umgeschlagen war. Die klare Lösung wurde vom Zinkstaub und dem abgeschiedenen essigsauren Zink in die dreifache Menge Wasser abgegossen. Die verdünnte Lösung wurde mit gepulverter Soda neutralisiert. Das abgeschiedene Produkt wurde mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdunsten des Äthers erhielt man ein gelbes Pulver, welches aus 40procentigem Alkohol umkrystallisirt, in kleinen gelben Blättchen erhalten wurde. Der Körper schmilzt bei 221° C. unter Zersetzung.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1194 gr Substanz gaben 0,32 gr CO_2 und 0,0548 gr H_2O.

0,1325 gr Substanz gaben 0,3558 gr CO_2 und 0,056 gr H_2O.

0,1466 gr Substanz gaben 0,392 gr CO_2 und 0,066 gr H_2O.

0,1072 gr Substanz gaben 13,4 ccm N bei 20° C. und 750 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:			
für $C_{12}H_{10}N_2O$	I.	II.	III.	IV.
C 72,72 %	73,09	73,23	72,93	—
H 5,05 „	5,09	4,70	5,00	—
N 14,14 „	—	—	—	14,21 %

Das aus dem Aguiar'schen Körper durch Reduktion entstandene Produkt ist demnach als ein

Oxydihydrochinoxalin auzusprechen, welchem wahrscheinlich folgende Konstitution zukommt:

$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH—CO \\ | \\ NH—CH_2 \end{matrix}$ entstanden nach der in der Einleitung zum dritten Teil angegebenen Gleichung.

Die Bestimmung der Äthoxylgruppe im Aguiar'schen Körper wurde nach der Zeisel'schen Methode quantitativ ausgeführt.

0,2586 gr Substanz gaben 0,2512 gr AgJ entsprechend 0,0481167 gr Äthoxyl.

0,239 gr Substanz gaben 0,2274 gr AgJ entsprechend 0,04481 gr Äthoxyl.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{14}H_{12}N_2O_2$	I.	II.
OC_2H_5 18,72 %.	18,42	18,24 %.

Von charakteristischen Reaktionen des Aguiar'schen Körpers sind noch folgende bemerkenswert:

Mit alkoholischer Kalilauge zersetzt sich der Körper vollkommen, unter Bildung eines schwarzen Pulvers, welches sich in Wasser mit dunkelvioletter Farbe löst.

Kalte, wässerige Natronlauge zeigt anfangs keine Einwirkung. Beim Erhitzen tritt sofort Zersetzung ein unter Bildung eines schmutzig grauen Niederschlages.

Mit Jodwasserstoffsäure behandelt tritt Veränderung ein:

1 Teil des Aguiar'schen Körpers wurde mit der 20-fachen Menge Jodwasserstoffsäure Sdp. 127° einige Zeit

lang erhitzt. Es löste sich alles mit dunkeler Farbe auf. Die heiss durch Glaswolle filtrierte Lösung schied beim Erkalten lange schwarze glänzende Nadeln aus. Diese erwiesen sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Einen Schmelzpunkt liessen sie nicht erkennen.

Die Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,14 gr Substanz gaben 0,1016 gr Jodsilber, entsprechend 0,055 gr Jod.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{12}H_9N_2OJ$	$C_{12}H_7N_2OJ$	
39,20 %	39,40 %	39,21 %.

Nach der Jodbestimmung kann nicht unter zwei möglichen Formeln entschieden werden. Man kann annehmen, dass die Jodwasserstoffsäure eine Spaltung und zugleich eine Wasserstoffanlagerung bewirkt. In diesem Falle würde folgende Gleichung in Kraft treten:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH-CO\\ N=\!=\!=C.OC_2H_5\end{cases} + HJ + H_2 =$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH-CO\\ NH-CHJ\end{cases} + C_2H_5OH.$$

Nach letzter Gleichung ist die Jodverbindung als ein jodiertes Oxhydrochinoxalin aufzufassen.

Eine andere Möglichkeit wäre die, dass die Jodwasserstoffsäure nur abspaltend wirkt:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH-CO \\ N=\!=\!=C.OC_2H_5 + HJ \end{matrix} =$$

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH-CO \\ N=\!=\!=CJ \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Doch ist in Rücksicht auf die reducierende Wirkung der Jodwasserstoffsäure die wasserstoffreichere Formel wohl ohne Zweifel die richtige.

Der Körper zeigt stark saure Eigenschaften. Mit kaltem Wasser versetzt, zersetzt er sich langsam, energischer wirkt warmes Wasser.

Anhang.

Sind die Dioxychinoxaline, entstanden durch Kondensation von Orthodiamin mit Oxalsäure identisch mit den Oxamiden, entstanden durch Kondensation von Orthodiamin mit Oxaläther, und welche Struktur kommt ihnen zu?

Durch die Arbeiten von Hinsberg[1] ist bekannt, dass beim Zusammenschmelzen der Ortho-Diamine mit Oxalsäure die sogenannten Dioxychinoxaline entstehen. Hinsberg drückt die Konstitution und Bildung dieser Körper folgendermassen aus:

$$\text{o-R}\begin{cases}\text{NHH}\\ \text{NHH}\end{cases} + \begin{matrix}\text{OC—OH}\\ |\\ \text{OC—OH}\end{matrix} =$$

$$\text{o-R}\begin{cases}\text{N}=\text{C.OH}\\ \text{N}=\text{C.OH}\end{cases} + 2\,\text{H}_2\text{O}.$$

Bladin[2] erhielt dieselben Verbindungen durch Anlagerung von Cyan an die Orthodiamine und

[1]) A. 237. 328.
[2]) B. B. 18. 670.

Zersetzung der so gebildeten Diamidochinoxaline mit Salzsäuse:

$$o\text{-}R\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} = o\text{-}R\begin{cases}N=C.NH_2\\N=\overset{|}{C}.NH_2\end{cases}$$

$$o\text{-}R\begin{cases}N=C.NH_2\\N=\overset{|}{C}.NH_2\end{cases} + 2\,H_2O =$$

$$o\text{-}R\begin{cases}N=C.OH\\N=\overset{|}{C}.OH\end{cases} + 2\,NH_3.$$

Die in der vorliegenden, sowie in der Seeligerschen Arbeit beschriebenen, aus o-Diaminen und Oxaläther erhaltenen Verbindungen wurden dagegen, entsprechend der Bildungsgleichung:

$$o\text{-}R\begin{cases}NHH\\NH.H\end{cases} + \begin{matrix}OC_2H_5.CO\\|\\OC_2H_5.CO\end{matrix} =$$

$$o\text{-}R\begin{cases}NH-CO\\NH-CO\end{cases} + 2\,C_2H_5.OH$$

als Dioxamide aufgefasst.

Es fragt sich, ob die in beiden Fällen erhaltenen Körper, gemäss der beiderseitigen Formulierung, thatsächlich verschieden, oder ob sie nicht vielmehr identisch sind; und in letzterem Falle, welche der beiden aufgestellten Konstitutionsformeln ihnen zukommt.

Um dies festzustellen, wurde aus dem leicht zugänglichen o-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) einerseits das Kondensationsprodukt mit Oxalsäure, andererseits das mit Oxaläther dargestellt.

Beide Körper liessen sich mit gleicher Leichtigkeit aus Alkohol umkrystallisieren und zeigten unter

dem Mikroskop gleiche Krystallform. Hinsberg hat den Schmelzpunkt des o-Toluylendioxychinoxalins zu über 300° C. bestimmt, während R. Meyer und A. Seeliger von ihrem o-Toluylenoxamid angeben, dass es nicht schmilzt. Beide Präparate wurden nebeneinander in konzentrierter Schwefelsäure bis 318° C. erhitzt, ohne dass sich bei beiden die geringste Veränderung wahrnehmen liess. Eine zweite und dritte Schmelzpunktsbestimmung wurde durch Erhitzen in retnem Olivenöl vorgenommen. Zwischen 346—347° C. schmolzen endlich beide Verbindungen gleichzeitig unter starker Gasentwickelung und Braunfärbung.

Zur weiteren Identifizierung wurde eine Löslichkeitsbestimmung in Wasser ausgeführt.

100 ccm kaltes Wasser nahmen 0,016 gr Substanz von beiden Verbindungen auf.

Hierdurch mag wohl hinreichend bewiesen sein, dass o-Toluylendioxychinoxalin und o-Toluylenoxamid, und somit auch allgemein die Dioxychinoxaline mit den Oxamiden identisch sind.

Im engen Anschluss hieran steht die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen. Wenn angenommen wird, dass die Schreibweise von Hinsberg die richtige ist, so muss bei der Einwirkung von Oxaläther auf Orthodiamine eine Umlagerung der Wasserstoffatome stattfinden, da anderenfalls nicht das Dioxychinoxalin oder Oxamid,

sondern deren Äther entstehen würde. Dies mag durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$o\text{-}R\begin{cases}NHH\\NHH\end{cases} + \begin{matrix}OC_2H_5\,.\,CO\\ |\\OC_2H_5\,.\,CO\end{matrix} =$$

$$o\text{-}R\begin{cases}N=C\,.\,OC_2H_5\\ |\\N=C\,.\,OC_2H_5\end{cases} + 2\,H_2O$$

$$o\text{-}R\begin{cases}NHH\\NHH\end{cases} + \begin{matrix}OC_2\,.\,H_5\,CO\\ |\\OC_2\,.\,H_5\,CO\end{matrix} = o\text{-}R\begin{cases}NH\,.\,CO\\ |\\NH\,.\,CO\end{cases}$$

umgelagert in

$$o\text{-}R\begin{cases}N=C\,.\,OH\\ |\\N=C\,.\,OH\end{cases} + 2\,C_2H_5OH.$$

Um eine Entscheidung zwischen beiden Anschauungsweisen zu treffen, sollte folgender Weg eingeschlagen werden. Auf den Diacetylkörper des o-Toluylendiamins vom Schmelzpunkt 210° C.[1], erhalten durch Kochen des salzsauren Toluylendiamins mit entwässertem essigsauren Natrium und Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung und Fällen des entstandenen Diacetates mit Wasser und Ammoniak, wurde mehrere Stunden lang Oxaläther einwirken gelassen. Man hätte erwarten können, dass, wenn die Oxamidformel die richtige ist, ein acetyliertes o-Toluylenoxamid entstehen würde nach folgender Gleichung:

$$o\text{-}R\begin{cases}NH\,.\,C_2H_3O\\NH\,.\,C_2H_3O\end{cases} + \begin{matrix}OC_2H_5\,.\,CO\\ |\\OC_2H_5\,.\,CO\end{matrix} =$$

$$o\text{-}R\begin{cases}N\,.\,C_2H_3O\,.\,CO\\ |\\N\,.\,C_2H_3O\,.\,CO\end{cases} + 2\,C_2H_5OH.$$

[1]) B. B. 23, 1878.

Diese Reaktion trat jedoch nicht ein, sondern die Diacetylverbindung krystallisierte unverändert wieder aus dem Oxaläther. Dieser Umstand würde wohl dafür sprechen, dass je ein Wasserstoffatom aus den Amidogruppen des Diamins nicht auszutreten vermag, so dass die Hinsbergsche Formulierung in diesem Fall an Wahrscheinlichkeit gewinnen würde.

Ein nebenher ausgeführter Versuch, Acetanilid mit Oxaläther zu kondensieren, führte indessen ebenfalls zu keinem Resultat, so dass anzunehmen ist, dass Acetate mit Oxaläther keine Kondensationsprodukte liefern. Aus der Nichteinwirkung von Oxaläther auf das Diacetyl-o-Toluylendiamin ist daher ein Schluss auf die eine oder andere Formel nicht zu ziehen.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für analytische und technische Chemie der Herzogl. technischen Hochschule zu Braunschweig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Rich. Meyer für die mir gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.